

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520080150151

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

银(I)与喹喔啉和氨基-1,3,5-三嗪的配位聚合物的合成、结构、荧光以及热稳定性研究

Syntheses, Structures, Fluorescences and Thermal Stabilities of Coordination Polymers of Silver(I) with Quinoxaline and Amino-1,3,5-triazines

李 云 华

指导教师姓名: 黄荣彬 教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2011 年 11 月

论文答辩日期: 2011 年 11 月

学位授予日期: 2011 年 12 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 11 月



**Syntheses, Structures, Fluorescences and Thermal Stabilities of
Coordination Polymers of Silver(I) with Quinoxaline and
Amino-1,3,5-triazines**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Yun-Hua Li

Supervised by

Prof. Rong-Bin Huang

Department of Chemistry

Xiamen University

November, 2011

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前 言.....	1
1.1 配位化学概述.....	1
1.2 影响配位聚合物自组装的主要因素.....	2
1.2.1 金属离子的影响.....	3
1.2.2 配体的影响.....	3
1.2.3 反应物配比对配位聚合物结构的影响.....	7
1.2.4 溶剂对配位聚合物结构的影响.....	8
1.3 配位聚合物的拓扑结构.....	8
1.3.1 一维拓扑结构.....	9
1.3.2 二维拓扑结构.....	10
1.3.2 三维拓扑结构.....	12
1.4 配位聚合物的激发态类型.....	12
1.4.1 中心金属自身的电子跃迁(MC).....	13
1.4.2 电荷转移跃迁(MLCT&LMCT).....	13
1.4.3 配体内电荷跃迁(ILCT).....	13
1.4.4 其它种类的电荷跃迁.....	14
1.5 配位聚合物的合成技术和研究方法.....	14
1.4.1 配位聚合物的合成技术.....	14
1.4.1.1 溶液自组装.....	14
1.4.1.2 水热或溶剂热法.....	15
1.4.1.3 超声合成法.....	16
1.4.2 配位聚合物的研究方法.....	17
1.6 配位聚合物的应用.....	17

1.7 氢键概述.....	18
1.7.1 氢键的定义、分类和强度.....	18
1.7.1.1 氢键的定义.....	18
1.7.1.2 氢键的几何形态.....	19
1.7.1.3 氢键的强度.....	19
1.7.2 氢键的网络结构和研究方法.....	20
1.7.2.1 氢键的网络结构.....	20
1.7.2.2 氢键的研究方法.....	21
1.8 本论文选题背景及研究内容.....	22
参考文献.....	23
第二章 Ag(I)配位聚合物的溶剂调控.....	35
2.1 引言.....	35
2.2 实验与数据.....	36
2.2.1 试剂与仪器.....	36
2.2.2 化合物的合成.....	36
2.2.3 晶体结构测定.....	38
2.3 结果与讨论.....	42
2.3.1 晶体结构分析.....	42
2.3.1.1 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{nda}) \cdot (\text{EtOH})_2]_n$ (1).....	42
2.3.1.2 $[\text{Ag}_4(\text{dmt})_4(\text{nda})_2 \cdot (\text{DMF})_2]_n$ (2).....	44
2.3.1.3 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{suc}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (3).....	46
2.3.1.4 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (4).....	47
2.3.1.5 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})_2(\text{nds})]$ (5).....	49
2.3.1.6 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})_2(\text{nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (6).....	50
2.3.2 化合物的荧光分析.....	51
2.3.3 化合物的热稳定性分析.....	52

2.4 结论	52
参考文献	54
第三章 Ag(I)与喹喔啉配位聚合物的合成、结构与性质研究	61
3.1 引言	61
3.2 试验与数据	61
3.2.1 试剂与仪器	61
3.2.2 化合物的合成	62
3.2.3 晶体结构测定	63
3.3 结果与讨论	66
3.3.1 晶体结构分析	66
3.3.1.1 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (7)	66
3.3.1.2 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})(\text{opa})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ (8)	67
3.3.1.3 $[\text{Ag}(\text{qnl})(\text{dpa})]$ (9)	68
3.3.1.4 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})(\text{tcpa})(\text{H}_2\text{O})]$ (10)	69
3.3.2 化合物的热稳定性分析	71
3.4 结论	71
参考文献	73
第四章 Ag(I)与氨基-1,3,5-三嗪配位聚合物的合成、结构与性质研究	77
4.1 引言	77
4.2 试验与数据	78
4.2.1 试剂与仪器	78
4.2.2 化合物的合成	78
4.2.3 晶体结构测定	83
4.3 结果与讨论	90
4.3.1 晶体结构分析	90
4.3.1.1 $[\text{Ag}_{12}(\text{MA})_8(\text{mal})_6\cdot 18\text{H}_2\text{O}]_n$ (11)	90

4.3.1.2 $[\text{Ag}_3(\text{ma})_2(\text{suc})_2(\text{NH}_4)]_n$ (12)	92
4.3.1.3 $[\text{Ag}_2(\text{ma})_2(\text{adip})\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (13)	94
4.3.1.4 $[\text{Ag}_2(\text{ma})_2(\text{bbdc})(\text{DMF})]_n$ (14)	95
4.3.1.5 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{glu})]_n$ (15)	96
4.3.1.6 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{adip})]_n$ (16)	97
4.3.1.7 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{opa})\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$ (17)	99
4.3.1.8 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{tpa})]_n$ (18)	100
4.3.1.9 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{pma})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (19)	101
4.3.1.10 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{qla})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (20)	102
4.3.1.11 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_3(\text{suc})]_n$ (21)	103
4.3.1.12 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_3(\text{otc})]_n$ (22)	104
4.3.1.13 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})(\text{pda})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (23)	106
4.3.1.14 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_2(\text{qla})]_n$ (24)	107
4.3.1.15 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_2(\text{nbc})\cdot(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_n$ (25)	108
4.3.1.16 $[\text{Ag}_4(\text{ddt})_2(\text{pma})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (26)	109
4.3.2 化合物的荧光分析	111
4.3.3 化合物的热稳定性分析	112
4.4 结论	113
参考文献	115
第五章 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑与脂肪酸体系共晶的合成、结构与荧光研究	124
5.1 引言	124
5.2 实验与数据	124
5.2.1 试剂与仪器	124
5.2.2 化合物的合成	125
5.2.3 晶体结构测定	126
5.3 结果与讨论	128
5.3.1 晶体结构分析	128

5.3.1.1 (Hambt) ⁺ (Hglu) ⁻ (H ₂ O) ₂ (27)	128
5.3.1.2 (Hambt) ⁺ (Hsba) ⁻ (H ₂ O) ₂ (28).....	129
5.3.1.3 (ambt) ₂ (H ₂ sba) (29)	131
5.3.2 化合物的荧光性质分析.....	133
5.4 结论.....	133
参考文献.....	135
第六章 总结与展望.....	140
6.1 配位聚合物部分.....	140
6.2 共晶化合物部分.....	141
攻读博士期间发表的论文.....	I
致 谢.....	III

Table of Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter I Introductio n	1
1.1 Brief introduction of coordination chemistry	1
1.2 Main factors of influence on the self-assembly of coordination polymers.....	2
1.2.1 Metal-ion factor	3
1.2.2 Ligand factor	3
1.2.3 Ratio of ligands to metal ions factor	7
1.2.4 Solvent factor	8
1.3 Topology network of coordination polymers	8
1.3.1 One-dimensional topology network	9
1.3.2 Two-dimensional topology network.....	10
1.3.2 Three-dimensional topology network	12
1.4 Excited state of coordination polymers	12
1.4.1 Metal-centered excited state(MC)	13
1.4.2 Metal to ligand charge transfer excited state and Ligand to metal charge transfer excited state(MLCT&LMCT)	13
1.4.3 Intraligand excited state(ILCT)	13
1.4.4 Other types of excited state	14
1.5 Synthesis techniques and research methods of coordination polymers	14
1.4.1 Synthesis techniques	14
1.4.1.1 Self-assembly in solution	14
1.4.1.2 Hydrothermal or solvent-thermal method.....	15
1.4.1.3 Ultrasonic chemical synthesis	16

1.4.2 Research methods of coordination polymers	17
1.6 Application of coordination polymers	17
1.7 Brief introduction of hydrogen bonds	18
1.7.1 Definition, class and intensity of H-bond.....	18
1.7.1.1 Definition of H-bond	18
1.7.1.2 Geometry of H-bond	19
1.7.1.3 Intensity of H-bond	19
1.7.2 Network structure and research methods of H-bond.....	20
1.7.2.1 Network structure of H-bond	20
1.7.2.2 Research methods of H-bond	21
1.8 The working-out of the subject	22
References	23
Chapter II Solvent-dependent assembly of Ag(I) coordination polymers	35
2.1 Introuduction.....	35
2.2 Experimental and data.....	36
2.2.1 Reagent and instrument.....	36
2.2.2 Syntheses of compounds	36
2.2.3 Single-crystal X-ray diffraction of compounds.....	38
2.3 Results and discussion.....	42
2.3.1 Single-crystal structural analysis.....	42
2.3.1.1 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{nda}) \cdot (\text{EtOH})_2]_n$ (1)	42
2.3.1.2 $[\text{Ag}_4(\text{dmt})_4(\text{nda})_2 \cdot (\text{DMF})_2]_n$ (2)	44
2.3.1.3 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{suc}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (3)	46
2.3.1.4 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (4)	47
2.3.1.5 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})_2(\text{nds})]$ (5)	49
2.3.1.6 $[\text{Ag}_2(\text{qnl})_2(\text{nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (6).....	50
2.3.2 The photoluminescence of the compounds	51

2.3.3 The TG analysis of the compounds	52
2.4 Conclusion.....	52
References	54
Chapter III Syntheses, structures and properties of coordination polymers based on Ag(I)/quinoxaline	61
3.1 Introduction.....	61
3.2 Experimental and data.....	61
3.2.1 Reagent and instrument	61
3.2.2 Syntheses of compounds	62
3.2.3 Single-crystal X-ray diffraction of compounds	63
3.3 Results and discussion.....	66
3.3.1 Single-crystal structural analysis.....	66
3.3.1.1 [Ag ₂ (qnl)(pda)(H ₂ O)·H ₂ O] (7)	66
3.3.1.2 [Ag ₂ (qnl)(opa)·(H ₂ O) ₂] (8).....	67
3.3.1.3 [Ag(qnl)(dpa)] (9)	68
3.3.1.4 [Ag ₂ (qnl)(tcpa)(H ₂ O)] (10)	69
3.3.2 The TG analysis of the compounds	71
3.4 Conclusion.....	71
References	73
Chapter IV Syntheses, structures and properties of coordination polymers based on Ag(I)/amino-1,3,5-triazine	77
4.1 Introduction.....	77
4.2 Experimental and data.....	78
4.2.1 Reagent and instrument	78
4.2.2 Syntheses of compounds	78
4.2.3 Single-crystal X-ray diffraction of compounds.....	83

4.3 Results and discussion.....	90
4.3.1 Single-crystal structural analysis.....	90
4.3.1.1 $[\text{Ag}_6(\text{ma})_4(\text{ma})_3]_n \cdot (1 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (11)	90
4.3.1.2 $[\text{Ag}_3(\text{ma})_2(\text{suc})_2(\text{NH}_4)]_n$ (12)	92
4.3.1.3 $[\text{Ag}_2(\text{ma})_2(\text{adip}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (13)	94
4.3.1.4 $[\text{Ag}_2(\text{ma})_2(\text{bbdc}) (\text{DMF})]_n$ (14)	95
4.3.1.5 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{glu})]_n$ (15)	96
4.3.1.6 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{adip})]_n$ (16)	97
4.3.1.7 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{opa}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ (17)	99
4.3.1.8 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{tpa})]_n$ (18)	100
4.3.1.9 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{pma})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (19)	101
4.3.1.10 $[\text{Ag}_2(\text{dmt})_2(\text{qla})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (20)	102
4.3.1.11 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_3(\text{suc})]_n$ (21)	103
4.3.1.12 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_3(\text{otc})]_n$ (22)	104
4.3.1.13 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})(\text{pda}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (23)	106
4.3.1.14 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_2(\text{qla})]_n$ (24)	107
4.3.1.15 $[\text{Ag}_2(\text{ddt})_2(\text{nbc}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_n$ (25)	108
4.3.1.16 $[\text{Ag}_4(\text{ddt})_2(\text{pma}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (26)	109
4.3.2 The photoluminescence of the compounds	111
4.3.3 The TG analysis of the compounds	112
4.4 Conclusion.....	113
References	115
Chapter V Synthesis, structures and fluorescence of co-crystal based on 2-Amino-5-methoxybenzothiazole and fatty acid.....	124
5.1 Introuduction.....	124
5.2 Experimental and data.....	124
5.2.1 Reagent and instrument	124

5.2.2 Syntheses of compounds	125
5.2.3 Single-crystal X-ray diffraction of compounds.....	126
5.3 Results and discussion.....	128
5.3.1 Single-crystal structural analysis.....	128
5.3.1.1 (Hambt) ⁺ (Hglu) ⁻ (H ₂ O) ₂ (27)	128
5.3.1.2 (Hambt) ⁺ (Hsba) ⁻ (H ₂ O) ₂ (28).....	129
5.3.1.3 (ambt) ₂ (H ₂ sba) (29)	131
5.3.2 The fluorescence of the compounds	133
5.4 Conclusion.....	133
References	135
Chapter VI Summary and Outlook	140
6.1 Coordination polymers section	140
6.2 Co-crystal compounds section.....	141
Paper list of Publication.....	I
Acknowledgements	III

中文摘要

过渡金属配合物由于其丰富的光物理和光化学性能及在离子交换、气体储存、光学、电子学、磁性材料、传感器和生物领域的巨大应用潜力，逐渐成为科研工作者关注的热点。本文通过选用几种含氮杂环类配体，合成一系列 Ag(I) 配位聚合物，并深入探讨了配合物结构、荧光性质之间的关系，通过对配合物结构与性质的研究，为功能配合物的设计合成提供了一些新的方法和思路。

(一) 三组配位聚合物的溶剂调控：采用不同的溶剂，在其它条件都相同的情况下，合成了三组共六个配位聚合物，它们分别是：化合物 **1-2** (配体：2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪和萘-1,4-二甲酸；**1** 的溶剂：MeOH-EtOH；**2** 的溶剂：MeOH-DMF)，化合物 **3-4** (配体：2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪和丁二酸；**3** 的溶剂：MeOH-MeCN；**4** 的溶剂：MeOH-EtOH)，化合物 **5-6** (配体：喹喔啉和萘-1,5-二磺酸·四水；**5** 的溶剂：MeOH-H₂O；**6** 的溶剂：MeCN-H₂O)。由于溶剂不同，导致化合物 **1** 为二维，化合物 **2** 为一维；化合物 **3** 为二维，化合物 **4** 为零维；化合物 **5** 为二维，化合物 **6** 为一维。

(二) Ag(I) 与喹喔啉配位聚合物的合成与性质：在这一部分采用喹喔啉和羧酸的混合配体合成了化合物 **7-10**。当采用 2,3-吡嗪二甲酸混配时得到一个 6³-hcb 拓扑结构的二维层状化合物 **7**；当我们换成邻苯二甲酸时得到一个 4⁴-sql 拓扑结构的二维化合物，值得注意的是，这个化合物中存在一条由两颗水分子组成的一维水链；当采用 2,6-吡啶二甲酸时，我们得到的化合物 **9** 是一个一维的化合物；采用四氯邻苯二甲酸后，得到一个二维的层状结构的化合物 **10**。最后论文中还讨论了这四个化合物的热稳定性。

(三) Ag(I) 与氨基-1,3,5-三嗪配位聚合物的合成与性质：我们采用氨基-1,3,5-三嗪的衍生物和羧酸作为混合配体，合成了 16 个新颖的配位聚合物 (化合物 **11-26**) 并研究了它们的常温荧光发射行为和热稳定性。化合物 **11** 为笼状，具有少见的(4,24)-连接的具有 twf 拓扑结构；化合物 **12** 则具有在配位聚合物中少有的 Kagomé 拓扑结构；在化合物 **25** 和 **26** 中则出现了比较少见的烯烃和 Ag 的配位模式。通过研究，我们发现羧酸的配位模式，几何构型对产物的结构有着重大影响；同时含氮配体的大小对于最终产物的几何构型也有重要影响，配位聚合物的最终结构是二者共同作用的结果。

另外,在各种弱作用力中,氢键作用由于其高度的取向性和丰富的形式,在共晶化学中起着重要的作用,而且对于生命活动也具有重要意义。我们采用 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑与戊二酸和癸二酸合成三个共晶化合物。化合物 **27** 和 **28** 均中都出现了非常相似的一维水链。化合物 **28** 还具有新颖的基于氢键的三重螺旋链。改变化合物 **28** 的溶剂体系,我们获得了具有一维“Z”字型氢键链的化合物 **29**。最后还讨论了这三个化合物的荧光光谱。

关键词: 银(I), 喹喔啉, 氨基-1,3,5-三嗪, 配位聚合物, 水簇, 荧光, 热分析, 氢键, 共晶。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库